

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-181217

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

---

(51)Int.Cl. C07C 13/28  
B01J 21/12  
C07C 5/05  
C07C 7/12  
C07C 13/12  
// C07B 61/00

---

(21)Application number : 11-369472

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1999

(72)Inventor : TAWARA SHINICHIRO  
MIKI HIDEAKI  
KIKUCHI TAKAYUKI

---

**(54) DICYCLOPENTADIENE AND METHOD FOR PURIFYING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dicyclopentadiene useful as a starting raw material for synthesizing polymers and various low mol. wt. derivatives without deactivating various metal catalysts, and to provide a method for purifying the same.

**SOLUTION:** This dicyclopentadiene characterized by having a sulfur content of  $\leq 50$  ppb. The dicyclopentadiene can be produced by bringing sulfur-containing dicyclopentadiene into contact with silica alumina to remove the sulfur. It is preferable that the silica alumina contains the silica in an amount of 40 to 85 wt.% in the composition.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181217

(P2001-181217A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 7 C 13/28		C 0 7 C 13/28	4 H 0 0 6
B 0 1 J 21/12		B 0 1 J 21/12	X 4 H 0 3 9
C 0 7 C 5/05		C 0 7 C 5/05	
7/12		7/12	
13/12		13/12	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-369472

(22) 出願日 平成11年12月27日(1999. 12. 27)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田原 伸一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 三木 英了

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 菊地 孝幸

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジシクロペンタジエンおよびその精製方法

(57) 【要約】

【課題】 種々の金属触媒を失活させることがなく、ポリマー合成や各種の低分子量誘導体合成の出発原料として有用なジシクロペンタジエンおよびその精製方法を提供する。

【解決手段】 硫黄分の含有量が50ppb以下であることを特徴とするジシクロペンタジエン。該ジシクロペンタジエンは、硫黄分を含有するジシクロペンタジエンをシリカアルミナと接触せしめて、硫黄分を除去することにより製造される。シリカアルミナとしてはシリカの組成比が重量基準で40～85%の範囲にあるものが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄分の含有量が50ppb以下であることを特徴とするジシクロペンタジエン。

【請求項2】 硫黄分を含有するジシクロペンタジエンを、シリカの組成比が40～85重量%の範囲にあるシリカアルミナと接触せしめて、硫黄分の含有量を50ppb以下に減少させることを特徴とするジシクロペンタジエンの精製方法。

【請求項3】 ジシクロペンタジエンを熱分解してシクロペンタジエンに変換し、次いで該シクロペンタジエンを水素化触媒の存在下に部分水素添加してシクロペンテンを製造する方法において、前記請求項1記載のジシクロペンタジエンを出発原料として用いることを特徴とするシクロペンテンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、工業原料として有用なジシクロペンタジエン（以下、DCPという。）に関する。さらに詳しくは、硫黄分の含有量を低減せしめたDCPおよびその精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】DCPはゴム、プラスチックなどの重合用モノマーとして、また医薬、工業薬品の分野においては、5員環の炭素骨格を有する各種誘導体の製造原料として広く用いられている。例えば、タングステン化合物またはモリブデン化合物と有機アルミニウム化合物からなるメタセシス触媒系の存在下に、DCPを反応射出成形により開環重合させて成形体を得る方法が実用化されている。その際にモノマーとして使用するDCPは高純度のものが必要であり、通常市販されているDCPでは精製度が不十分のため重合反応が滑らかに進行しない。また、極端な場合には重合反応が起こらないこともある。

【0003】そこでDCPを先ず蒸留した後、モレキュラーシーブやアルミナなどの吸着剤で処理し、重合阻害物質を除去してメタセシス重合に供する方法が提案されている（米国特許第4584425号、同第4748216号）。この方法では、容易に入手できる純度95%程度のDCPを用いて精製を行っているが、第1処理工程である蒸留の収率が低く、しかも吸着剤とDCPの化学反応で生じた重質化成分がそのまま精製DCP中に残存するなどの問題があった。

【0004】また、特開平3-240740号には、シリカのアルミナに対する含有比率が重量比で7～15%の範囲にある活性白土（シリカアルミナ）と不純物を含む粗DCPを接触させ、しかる後に蒸留により重質留分を除去するDCPの精製方法が提案されている。この公報においては、メタセシス重合を阻害する不純物の多くは、活性白土の触媒作用により重合等の化学変化を受けて重質化し、DCP中に存在するので、活性白土処理の

みでは効果が不十分であり、処理後に蒸留により重質分を除去する必要があると記載されている。

【0005】一方、DCPを出発原料として5員環の炭素骨格を有する低分子量の誘導体を製造する場合は、通常、DCPを熱分解してシクロペンタジエン（以下、CPDという。）に変換し、次いでCPDを水素化触媒の存在下に部分水素添加してシクロペンテン（以下、CPEという。）へと変換する。すなわち、このCPEを鍵中間体として、該分子内に残存する炭素-炭素二重結合部に、さらに酸化反応、付加反応などの化学反応を施して、より複雑な構造を有する誘導体を合成している。

【0006】ところで、前記のCPDをCPEへ変換する部分水素添加反応においては、通常、Pd系の金属触媒が用いられているが、触媒活性が高すぎるとCPDが完全に水素添加されてシクロペンタン（以下、CPAという。）が生成する。このため、Pdに別種の金属を添加して触媒活性を低下させ、CPE生成の選択性を上げる方法が提案されている（例えば、特公昭40-9005号、特公昭42-7254号、特開昭46-7267号、特開昭49-88837号、特公昭52-33627号、特公平5-13703号など）。しかしながら、このようにして触媒活性を低下させると、出発原料であるDCPに含有される触媒被毒物質により触媒が失活し易くなり、水素添加反応が滑らかに進行しない、触媒寿命が短いなど問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来技術の上記のような実状および問題点に鑑み、工業原料として用いられるDCPの品質向上が強く要求されている。本発明の目的は、種々の金属触媒を失活させることがなく、ポリマー合成や各種の誘導体合成の出発原料、とりわけシクロペンテン製造の出発原料として有用なDCPおよびその精製方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく、DCPを熱分解して得られるCPDを部分水素添加してCPEを合成する触媒反応に着目して、DCPに含有される不純物と水素化触媒の寿命の関係について鋭意検討を重ねた結果、硫黄分の含有量が触媒寿命と密接に関係すること、そして硫黄分含有量を特定の値以下にすることにより、触媒寿命が著しく長くなることを見出した。さらにまたDCPに含まれる硫黄分の除去法の確立にも成功して、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明の第1の発明によれば、硫黄分の含有量が50ppb以下であることを特徴とするジシクロペンタジエン（DCP）が提供される。本発明のDCPは、これを熱分解してCPDに変換し、次いで該CPDを水素化触媒の存在下に部分水素添加してCPEを製造する方法の出発原料として特に有用である。

また、本発明の第2の発明によれば、硫黄分を含有するジシクロペンタジエンを、シリカの組成比が40～85重量%の範囲にあるシリカアルミナと接触せしめて、硫黄分の含有量を50ppb以下に減少させることを特徴とするジシクロペンタジエンの精製方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】（硫黄分含量が50ppb以下のDCP）本発明のDCPは硫黄分含量が50ppb以下であることが必須である。好ましくは30ppb以下、より好ましくは15ppb以下、さらに好ましくは10ppb以下である。本明細書の文脈において「硫黄分」とは、例えば、遊離硫黄、元素状硫黄、硫化水素、メルカプタン類、ジスルフィド類、チオフェンなどの無機または有機化合物の形態で存在する硫黄元素の総量を意味する。硫黄分含有量とは、極微量の硫黄分含有量を測定するために用いられる硫黄化学発光検出器（SCD）を備えたガスクロマトグラフィー（GC）で測定した値をいう。

【0011】このSCD-GC分析法では、DCPに含有される硫黄分であって、GC分析条件で気化するもの全てが、SCD検出器内において水素下での燃焼によってSOに変換され、さらにSOのオゾン処理によって励起状態のSO<sub>2</sub>に変換される。この励起状態のSO<sub>2</sub>が基底状態のSO<sub>2</sub>に変わる際に生じる発光を検出することにより硫黄分含有量を測定することができる。

【0012】本発明の硫黄分含量が50ppb以下であるDCPの製造方法は特に限定されないが、通常、まず炭化水素の熱分解、例えばエチレン系低級オレフィン製造のためのナフサの熱分解によって得られるDCP、あるいはその熱分解で得られる炭素数5の留分中に含まれるCPDを再二量化させて得られるDCPを蒸留分離する。しかるのちに、硫黄分を除去する手段を施すことにより製造される。この硫黄分除去手段は特に限定されないが、後述するようにDCPを特定の組成比を有するシリカアルミナと接触させる方法が好ましい。

【0013】本発明のDCPは、通常、エンド体とエキソ体との異性体混合物であり、両者を合わせて95重量%以上の純度である。DCPは炭化水素系の不純物を含んでいてもよい。また、重合用モノマーとして使用する場合は、目的とする重合物の物性を向上させるためにモノマーを5～50%程度含んでいてもよい。

【0014】前記炭化水素系の不純物の具体例としては、炭素数4～6の炭化水素、シクロペンタジエン（CPD）とブタジエン、イソプレンなどの鎖状共役ジオレフィンとの共二量化物、トリシクロペンタジエンなどのオリゴシクロペンタジエンが挙げられる。

【0015】また、前記モノマーの具体例として、ノルボルネン、ノルボルナジエン等の二環体；ジヒドロシクロペンタジエン等の三環体；テトラシクロドデセン等の四環体；トリシクロペンタジエン等の五環体；テト

ラシクロペンタジエン等の七環体；これらのメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ビニル等のアルケニル基、エチリデン等のアルキリデン基、フェニル、トリル、ナフチル等のアリール基の置換体；さらにこれらのエステル基、エーテル基、シアノ基、ハロゲン原子などの極性基を有する置換体などが挙げられる。

【0016】ちなみに、本発明者らの研究によれば、硫黄分含量が50ppbを超えるDCPを熱分解して得られるCPDを部分水素添加反応に供すると、水素化触媒の寿命が短くなって、本発明の目的を達成できない。DCPの硫黄分含量を50ppb以下にすることによって、本発明の目的が達成される。

【0017】（DCPの精製方法）本発明のジシクロペンタジエンの精製方法は、硫黄分を含有するジシクロペンタジエンを、シリカの組成比が40～85重量%の範囲にあるシリカアルミナと接触せしめて、硫黄分の含有量を50ppb以下に減少させることを特徴とする。シリカアルミナのシリカの組成比は45～80重量%の範囲であることが好ましい。

【0018】前記シリカアルミナは工業的に生産されているものを入手して使用すればよい。その製造方法としては、例えば、シリカ水和物ゲルおよびアルミナ水和物ゲルをあらかじめ製造しておき両者を混合する方法、シリカ水和物ゲルをアルミニウム化合物の溶液に浸漬した後、塩基性物質または酸性物質を適量添加し、アルミナ水和物ゲルをシリカ水和物ゲル上に沈着させる方法、または水溶性アルミニウム化合物と水溶性珪素化合物との均一混合溶液に塩基性物質または酸性物質を添加し、両者を共沈させる方法などを採用することができる。本発明で使用するシリカアルミナの形状、細孔径、比表面積は特に限定されないが、通常、1グラム当りの比表面積が50m<sup>2</sup>以上、好ましくは100m<sup>2</sup>以上、より好ましくは200m<sup>2</sup>以上のものである。

【0019】本発明において、硫黄分を含有するDCPとシリカアルミナの接触方法は特に限定されない。例えば、適宜選択される容器にDCPとシリカアルミナを投入して攪拌しながら接触させるバッチ処理法、予め充填塔中にシリカアルミナを充填しておき、これにDCPを流通して接触させる連続処理法が挙げられる。DCPは溶剤で希釈せずに、そのままシリカアルミナと接触させてもよいし、溶剤で希釈して接触させてもよい。

【0020】DCPの希釈溶剤は特に限定されないが、例えば、n-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテルが挙げられる。これらの中では、脂肪族または芳香族炭化水素が好ましく、芳香族炭化水素がより好ましい。

【0021】DCPを希釈せずに、そのままバッチ処理する場合は、通常、DCPに対して1重量%以上、好ましくは5～20重量%のシリカアルミナを使用し、常圧で、好ましくは窒素等の不活性気体の雰囲気下で、0.1時間以上攪拌して接触させる。処理温度は、液相で扱う関係上、DCPの融点よりも高くすることが必要である。なお、純粋なDCPの融点は34℃であるが、通常、DCPは不純物を含むので融点は20℃台である。一方、処理温度が120℃を越えると、一部のDCPの解重合や不必要な重合が起こるので好ましくない。従って、20～120℃、好ましくは30～100℃での処理が推奨される。一方、DCPを溶剤で希釈してバッチ処理する場合は、DCPが凝固することはないので、DCPの凝固点以下でも処理することが可能となる。希釈溶剤の使用量は、通常、DCP100重量部に対して、5～1000重量部である。

【0022】連続法でDCPとシリカアルミナを接触させる場合は、通常、シリカアルミナを充填した1本または複数のカラムにDCPまたはDCP溶液を通過させる。被処理液がシリカアルミナ充填層を通過する空間速度(1時間当りの総流量を触媒の充填容積(空筒基準)で除した値)は、通常1～10000 $\text{Hr}^{-1}$ 、好ましくは5～5000 $\text{Hr}^{-1}$ である。また、処理温度は前記バッチ処理法と同様である。

【0023】このようにDCPとシリカアルミナを接触せしめる処理の前後において、DCPの純度自体はあまり大きく変化しないが、DCP中に含有される硫黄分含量が選択的に著しく減少する。通常、処理前のDCPは500ppb程度以上の硫黄分を含有しているが、本発明の精製方法により硫黄分を50ppb以下に低減させることが可能となる。

【0024】(硫黄分含量が50ppb以下のDCPの応用)本発明のDCPは、重合用モノマーや工業薬品の原料として有用であるが、とりわけシクロペンテン(CPE)の製造原料として好ましく用いられる。CPEの製造方法は、通常、DCPを熱分解してCPDを製造する第1工程と、水素化触媒の存在下にCPDを部分水素添加してCPEを製造する第2工程からなるが、本発明のDCPを第1工程の出発原料として用いると、第2工程で使用する水素化触媒が失活することなく、触媒寿命が長くなるので工業的に極めて有利である。

【0025】DCPを熱分解する第1工程は、従来公知の方法を採用することができる。例えば、DCPと不活性溶媒との混合物を予熱器に供給し、気化器次いで分解器を通過させる。前記したようにDCPを不活性溶媒で希釈した状態でシリカアルミナと接触させる場合は、この希釈溶媒を回収することなく、そのまま熱分解工程に供することができる。また、必要に応じて同一または別種の不活性溶媒を添加して溶媒を増量してもよい。予熱器、気化器および分解器は、必ずしも別個のものである

必要はなく、同一の反応器の各部の温度をそれぞれの目的に適した温度としたものであってもよい。熱分解反応の条件は特に制限されないが、反応圧力(ゲージ圧)は、通常0～40 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは0～20 $\text{kg}/\text{cm}^2$ である。また反応温度は、通常200～450℃、好ましくは250～400℃である。

【0026】一般的に、この熱分解反応の転化率、選択率は良好であるので、得られた反応混合物をそのまま第2工程の部分水素添加反応に供することができるが、必要に応じて反応混合物に含まれる未分解DCPおよび副生成物を蒸留で除去して、CPDと不活性溶媒からなる混合物とした後に、部分水素添加反応に供してもよい。

【0027】第2工程の水素添加反応は、CPDの分子中に存在する2つの炭素-炭素二重結合の内、1つの炭素-炭素二重結合だけを分子状水素により選択的に水素化する反応である。この反応は液相でも気相でもよく、触媒はオレフィン類の水素化触媒として公知のものを用いればよい。水素化触媒の具体例としては、パラジウム、ニッケル、銅、あるいはこれらと別種の金属(クロム、チタン、銀、亜鉛、カドミウム、タリウム、鉛、鉄、ルテニウム、ロジウム、コバルト、レニウムなど)を組合せた多元系の金属触媒などが挙げられる。

【0028】これらの触媒は担体に担持して担持型触媒として使用することが好ましい。担体の種類は特に限定されず、工業的に一般に用いられる触媒用の担体を使用される。担体の具体例としては、活性炭、酸化マグネシウム、 $\alpha$ -アルミナ、アルカリ土類金属を担持した $\alpha$ -アルミナやチタニアなどが挙げられる。この部分水素添加反応においては、CPDと水素の量は大幅に変動させ得る。しかしながら、通常少なくとも化学量論量の水素を用い、水素量は原料に対して1～20当量の範囲で適宜選択される。好ましくは1～10当量である。

【0029】このようにして、本発明のDCPを原料として、熱分解によりCPDに変換し、次いでCPDを水素化触媒の存在下に部分水素添加することにより、CPEを効率よく製造することができる。

【0030】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってその範囲を限定されるものではない。なお、硫黄分含量は、硫黄化学発光検出器(SCD)を備えたガスクロマトグラフィー(GC)で測定した。このGC分析には、ジーエルサイエンス社製のTC-1カラム(長さ60m、内径0.25mm、膜厚1.0 $\mu\text{m}$ )を用いた。キャリアーガスとしてヘリウムを2.0 $\text{ml}/\text{分}$ の流量で流した。試料注入口温度は150℃とした。オープン温度は50℃で5分間保持後、10℃/分の昇温速度で昇温し、250℃に到達後5分間保持した。SCD検出器の燃焼温度は800℃に設定した。

【0031】実施例1(DCPの硫黄分除去)

攪拌機を装備した5リットルの三ツ口フラスコに窒素シールラインを取り付け、フラスコ内を窒素ガスで置換した。このフラスコにジシクロペンタジェン（日本ゼオン株式会社製、硫黄分含量1976ppb、DCP純度95.3重量%）3150gとトルエン350gの混合液を仕込んだ。次いでシリカアルミナN632HN（日揮化学株式会社製、シリカ含量66.5重量%、アルミナ含量25.1重量%）350gを添加した。フラスコ内容物を窒素雰囲気下、25℃で30時間攪拌した。その後、処理液をろ過してシリカアルミナを除去した。得られた処理液の硫黄分含量をガスクロマトグラフィー（SCD-GC）にて分析した。その結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例2（DCPの硫黄分除去）

実施例1の処理温度を65℃に変更したほかは、実施例1と同様に処理して、処理液の硫黄分含量をSCD-GCにて分析した。その結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例3（DCPの硫黄分除去）

実施例1のシリカアルミナをN632L（日揮化学株式会社、シリカ含量81.6重量%、アルミナ含量12.6重量%）に代えたほかは、実施例1と同様に処理して、処理液の硫黄分含量をSCD-GCにて分析した。\*

	シリカアルミナの組成比（重量%）		処理温度 （℃）	硫黄分含量（ppb）	
	シリカ含量	アルミナ含量		処理前	処理後
実施例1	66.5	25.1	25	1976	10
実施例2	66.5	25.1	65	1976	6
実施例3	81.6	12.6	25	1976	21
実施例4	50.0	43.2	25	1976	12
比較例1	99.0	—	25	1976	383
比較例2	—	94.4	25	1976	1855

#### 【0038】実施例5（DCPの熱分解によるCPDの合成）

実施例1で得られたDCPのトルエン溶液にトルエンを添加して、DCPとトルエンの重量比が2：1になるようにDCPのトルエン溶液を調製した。この溶液を定量ポンプを用いて1.5g/分の流量で220℃に予め加熱された気化器に導入して、原料混合物を気化させた。気化した混合物は直ちに予め350℃に加熱しておいたステンレス製熱分解管（長さ：400mm、内径：23.2mm）に導入し、混合物中のDCPを熱分解してCPDを得た。この熱分解生成物の一部をサンプリングしてガスクロマトグラフィー（GC）分析した結果、DCPのCPDへの転化率は98%であった。なお、転化率は次式により求めた。

$$\text{DCP転化率}(\%) = (\text{CPDのGC面積値}) \div (\text{DCPのGC面積値} + \text{CPDのGC面積値}) \times 100$$

#### 【0039】実施例6（CPDの気相連続水素添加反応）

ステンレス鋼製反応管（内径：23.2mm）に、バラ

\* その結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例4（DCPの硫黄分除去）

実施例1のシリカアルミナを天然シリカアルミナの一種であるセカードKW（品川化成株式会社製、シリカ含量50重量%、アルミナ含量43.2重量%）に代えたほかは、実施例1と同様に処理して、処理液の硫黄分含量をSCD-GCにて分析した。その結果を表1に示す。

#### 【0035】比較例1（DCPの硫黄分除去）

実施例1のシリカアルミナをシリカN602A（日揮化学株式会社、シリカ含量99重量%）に代えたほかは、実施例1と同様に処理して、処理液の硫黄分含量をSCD-GCにて分析した。その結果を表1に示す。

#### 【0036】比較例2（DCPの硫黄分除去）

実施例1のシリカアルミナをアルミナN612N（日揮化学株式会社、アルミナ含量94.4重量%）に代えたほかは、実施例1と同様に処理して、処理液の硫黄分含量をSCD-GCにて分析した。その結果を表1に示す。

#### 【0037】

【表1】

ジウム担持アルミナ触媒N1162AZ（日揮化学株式会社、アルミナに対するパラジウムの担持量0.5重量%）を63ml充填した。この反応管をヒーターで約140℃に加熱し、実施例5で得られたCPDとトルエンとの混合物を気化させ、水素と共に反応管内に導入した。反応管出口ガスを冷却器で凝縮し、CPDの水素添加反応生成物のトルエン溶液を得た。この溶液をGC分析したところ、CPDの転化率は99.5%、CPEの選択率は80.2%であった。なお、各反応成績は、以下の式より算出した。

$$\text{CPD転化率}(\%) = (\text{CPEのGC面積値} + \text{CPAのGC面積値}) \div (\text{CPDのGC面積値} + \text{CPEのGC面積値} + \text{CPAのGC面積値}) \times 100$$

$$\text{CPE選択率}(\%) = (\text{CPEのGC面積値}) \div (\text{CPEのGC面積値} + \text{CPAのGC面積値}) \times 100$$

#### 【0040】実施例7（DCPの熱分解およびCPDの気相連続水素添加反応）

実施例1の方法に準じて得られた硫黄分含量10ppbのDCPにトルエンを添加し、DCPとトルエンの重量

比2:1に調製した溶液を用いて、実施例5および6に準じてDCPの熱分解、CPDの水素添加反応を連続的に行なった。反応開始から100時間経過後の反応成績をGC分析により求めた結果、CPD転化率は99.1%、CPE選択率は81.1%であった。反応成績は反応初期と比較してほとんど変化しなかった。

【0041】比較例3 (DCPの熱分解およびCPDの気相連続水素添加反応)

実施例1に示したような硫黄分除去処理を行わないで、硫黄分含量が1976ppbのDCPをそのまま使用したほかは、実施例7と同様にDCPの熱分解、CPDの水素添加反応を連続的に行なった。GC分析によると反応開始20時間経過後から、CPD転化率が徐々に低下し始め、40時間後のCPD転化率は90.1%であった。100時間経過後のCPD転化率は76.5%まで低下した。

【0042】実施例8 (CPDの液相バッチ式水素添加反応)

攪拌機を装備した300ミリリットルのガラス性耐圧容器に、28%アンモニア水60gとニッケル触媒(川研ファインケイミカル株式会社製のNDT-65)0.33gを仕込んだ。容器内を窒素ガスで数回置換した。次に実施例1と同様の方法で硫黄分除去処理をし、実施例5と同様の方法で熱分解処理を行って得られたCPD 9.9gを含むトルエン溶液とCPE12.1gを仕込んだ。なお、目的物CPEを原料溶液に加えた理由は、ある程度水添反応が進んだモデル反応系とするためである。そして、水素ガスを0.5MPaの圧力になるように容器に加えて40℃にて水素添加反応を行った。反応終了後、容器から有機層のみを取り出した。容器中に残存した触媒を含む水溶液に上記と同様にCPD、CPE

E、水素ガスを加えて、再び水素添加反応を行った。この反応操作を30回繰返した。30回目の反応において、反応液を一定時間毎にサンプリングして、GC分析により転化率を求めた。反応時間(分)と転化率(%)の関係を図1に実線で示す。30回目の反応開始192分後のCPD転化率は99.94%であった。

【0043】比較例4 (CPDの液相バッチ式水素添加反応)

実施例1に示したような硫黄分除去処理を行わないで、硫黄分含量が1976ppbのDCPを使用したほかは、実施例8と同様にして水素添加反応を30回繰返した。30回目の転化率の測定結果を図1に点線で示す。反応開始549分後のCPD転化率は99.92%であった。実施例8と比較して水素添加反応速度は明らかに遅くなっていた。

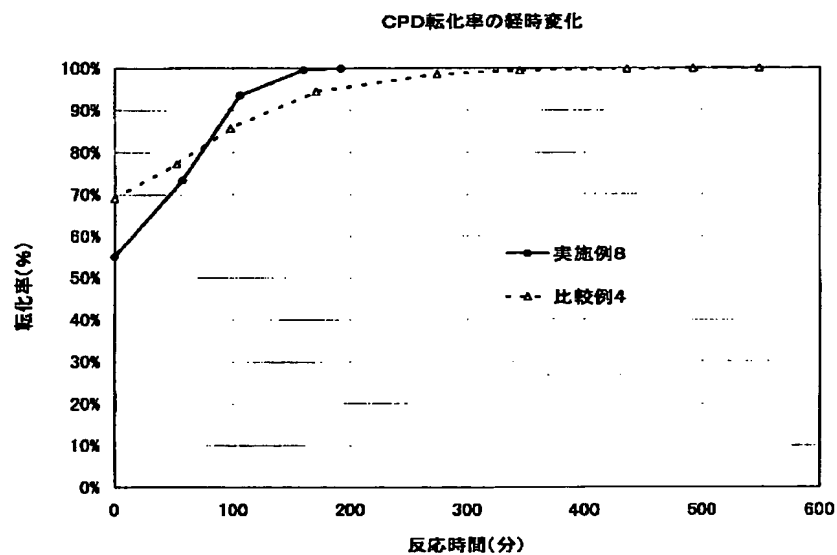
【0044】

【発明の効果】本発明の硫黄分の含有量が50ppb以下のジシクロペンタジエンをポリマー合成や各種誘導体合成の出発原料として用いると、重合触媒や水素化触媒などの金属触媒を失活させることがなく、触媒寿命が長くなるという効果を奏する。特にジシクロペンタジエンを熱分解してシクロペンタジエンに変換し、次いでシクロペンタジエンを部分水素添加してシクロペンテンを製造する方法の出発原料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は実施例8および比較例4のCPD転化率の経時変化を示すグラフである。縦軸はCPD転化率(%)を示し、横軸は反応時間(分)を示す。図中の実線は実施例8の測定結果、点線は比較例4の測定結果である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC11 AD17 BA05  
 BA07 BA10 BA11 BA14 BA16  
 BA19 BA20 BA23 BA24 BE20  
 DA25  
 4H039 CA40 CB10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**